

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-255670
(43)Date of publication of application : 10.09.1992

(51)Int.Cl.

H01M 4/62
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 03-009641

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.1991

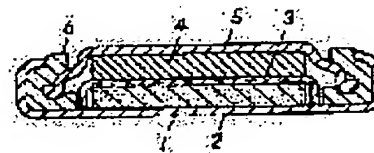
(72)Inventor : ITO SHUJI
HASEGAWA MASAKI
MIFUJI YASUHIKO
TOYOGUCHI YOSHINORI
MURAI SUKEYUKI

(54) NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an excellent charge-and-discharge cycle characteristic holding conductivity in a negative electrode in spite of repetition of charge and discharge and having large battery capacity by using a rubber high polymer rich in elasticity as a binding agent of a negative electrode.

CONSTITUTION: A positive electrode 1 is put in a case 2, thereon a separator 3, a negative electrode 4 are placed and an electrolyte is filled to caulk the case 2 on a sealing plate 5 through a gasket 6. Then, as a rubber group high polymer, which is a binder of an electrode 4 material, styrene - ethylene - butylene - styrene copolymer styrene - buta-1,3-diene rubber, metacrylacid methyl buta-1,3-diene rubber, acrylonitrile - buta-1,3-diene rubber and buta-1, 3-diene rubber are used. Further, aluminum, tin able to relatively simply occlude and emit lithium are used as metal powder able to occlude and emit lithium and graphite or carbon black are used as a conductive agent. Thereby, an excellent charge-and-discharge cycle having large initial discharge capacity can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-255670

(43) 公開日 平成4年(1992)9月10日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/62	Z 8222-4K		
	4/02	D 8939-4K		
	10/40	Z 8939-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-9641	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成3年(1991)1月30日	(72) 発明者	伊藤 修二 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	長谷川 正樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	英藤 靖彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小堀 治 明 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極

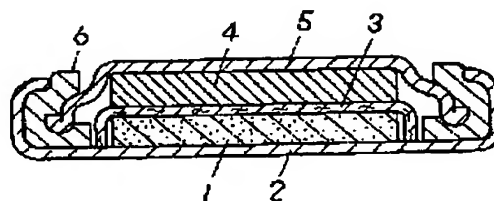
(57) 【要約】

【目的】 本発明は初期放電容量が大きく、充放電サイクル特性の優れた非水電解質二次電池用負極を提供することを目的とする。

【構成】 リチウムを吸蔵、放出することのできる正極1と負極4で構成される非水電解質二次電池の負極材料の結着剤としてゴム系高分子を用いる。

【効果】 負極結着剤に弾性に富むゴム系高分子を用いることにより、充放電時の電極の膨張、収縮により生じる集電不良が抑制され、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池用負極を得ることができる。

- 1 ... 正 極
2 ... ケー ス
3 ... セパレータ
4 ... 負 極
5 ... 対 ロ 板
6 ... ガ ス ケ ッ ト



(2)

特開平4-255670

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムを吸蔵、放出することのできる金属粉末、炭素材料、硫化物または酸化物を負極活性物質とする非水電解質二次電池において、負極材料の結着剤としてゴム系高分子を用いた非水電解質二次電池用負極。

【請求項2】結着剤がスチレン・エチレン・ブチレン・スチレン共重合体、スチレン・ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴムまたはブタジエンゴムのうち少なくとも1種から選ばれる請求項1記載の非水電解質二次電池用負極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はリチウムを吸蔵、放出する金属粉末、炭素材料、硫化物、酸化物を活性物質とする非水電解質二次電池用負極に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムまたはリチウム化合物を負極とする非水電解質二次電池は、高電圧で高エネルギー密度が期待され、多くの研究が行われている。

【0003】従来、この種の非水電解質二次電池の正極活性物質には、 LiCoO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 などの遷移金属の酸化物およびカルコゲン化合物が知られおり、これらは層状構造もしくはトンネル構造を有し、リチウムイオンが出入りできる結晶構造を持っている。一方、負極活性物質としては金属リチウムが多く検討されてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような従来の構成では、充電時にリチウム負極表面に樹枝状にリチウムが析出し、充放電サイクルを繰り返すと充放電効率を低下させたり、正極と接して内部短絡を生じるという問題を有していた。このような問題を解決するために、リチウムの樹枝状成長を抑制し、リチウムを吸蔵、放出することのできるリチウム-アルミニウムなどのリチウム合金板もしくはリチウムを吸蔵、放出することのできる金属粉末、炭素材料、酸化物または硫化物を負極活性物質に用いる検討がなされている。しかし、リチウム合金板を用いた場合は、深い充放電を繰り返すと電極が崩壊して微細化が生じ、充放電サイクル特性が低下するという問題があった。また金属粉末や炭素材料あるいは酸化物や硫化物を用いた場合は、通常これらの粉末単独では電極を形成できないため、金属粉末、酸化物、硫化物に関しては黒鉛などの導電剤とポリエチレンなどの結着剤を加えて形成していた。また、炭素材料を用いる場合は結着剤と一緒に電極を作製していた。負極の結着剤としては、正極で一般に使用されているフッ素樹脂は電解液の分解を促進するため、それに代わってポリエチレンなどのポリオレフィン系高分子が用いられている。しかし、いずれの構成においてもリチウムの吸蔵、放出に伴

い電極の膨張、収縮による電極の微細化に起因する集電不良が生じ、充放電サイクル特性が良くないという欠点を有しており、未だ充分な電池特性が得られていない。

【0005】本発明はこのような課題を解決するもので、電池容量が大きく、優れた充放電サイクル特性を有する非水電解質二次電池用負極を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明は、リチウムを吸蔵、放出することのできる金属粉末、炭素材料あるいは硫化物、酸化物を活性物質とする非水電解質二次電池の負極において、前記負極材料の結着剤としてゴム系高分子を用いたものである。

【0007】

【作用】リチウムを吸蔵、放出することのできる金属粉末や炭素材料あるいは酸化物や硫化物を活性物質とする非水電解質二次電池用負極の結着剤として、弾性に富むゴム系高分子を用いることにより、充放電を繰り返しても電極が微細化せず、負極中の電導性が充分保持される。そのため、比較的少ない充放電サイクル数で充放電容量が低下することがなくなり、安定した電池特性を有する非水電解質二次電池用負極を構成することが可能となる。

【0008】結着剤であるゴム系高分子としては、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン共重合体、スチレン・ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、ブタジエンゴムが望ましい。またリチウムを吸蔵、放出することのできる金属粉末としては、リチウムを比較的簡単に吸蔵、放出することができるアルミニウム、銅、鉛、インジウム、ビスマスが望ましく、導電剤には、黒鉛もしくはカーボンブラックが望ましい。

【0009】

【実施例】（実施例1）以下に本発明の一実施例を図面を参照しながら説明する。図1に示すように、ケース2の中に正極1を置き、その上にセパレータ3、負極4を置き、電解液を注入してガスケット6を介してケース2を封口板5にかしめて構成される。負極4はリチウムを吸蔵、放出することのできるアルミニウム粉末を負極活性物質に、結着剤としてゴム系高分子であるスチレンエチレンブチレンスチレン共重合体、スチレンブタジエンゴム、メタクリル酸メチルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴムまたはブタジエンゴムのいずれかを用いて構成される。

【0010】負極4は、300メッシュパスのアルミニウム粉末と導電剤としてのアセチレンブラックと結着剤としてゴム系高分子を重量比で45:45:10ならびに47.5:47.5:5の割合で混合し、得られた負極合剤0.1gを直径17.5mmに2ton/cm²の圧力でプレス成型して10重量%と5重量%の結着剤を含む負

(3)

特開平4-255670

極を作製した。正極活性物質には LiCoO_2 を用い、正極は LiCoO_2 と導電剤であるアセチレンブラックと結着剤であるポリ4フッ化エチレン樹脂を重量比で7:2:1の割合で混合し、得られた正極合剤0.2gを直径17.5mmに2ton/cm²でプレス成型して作製した。製造した電池の構成を図1に示す。成型した正極1をケース2に収め、正極1の上にセパレータ3としての多孔性ポリプロピレンフィルムを置いた。負極4を、ポリプロピレン製ガスケット8を付けた封口板5に圧着した。非水電解質として、1mol/lの過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液を用い、これをセパレータ3上および負極4上加えた。その後電池を封口した。負極4の結着剤には、ゴム系高分子であるスチレン・エチレン・ブチレン・スチレン共重合体(SEBS)、ブタジエンゴム(BR)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、メタクリル酸メチル・ブタジエンゴム*

* (MBR)またはアクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)のいずれかを用いた。なお、従来例として、負極の結着剤にポリエチレン(PE)を用いた電池も実施例1と同様の方法で作製した。

【0011】以上、負極結着剤ならびに結着剤量の異なる12種類の電池の充放電サイクル特性の比較を行った。なお本実施例では、負極の充放電サイクル寿命を評価するために、正極に起因するサイクル劣化を防ぐため、負極より十分に大きい正極容量をもつように電池を構成した。充放電サイクル試験は、充放電電流0.5mA、電圧範囲4.0Vから3.0Vの間で定電流充放電を行った。(表1)に初期放電容量ならびに初期放電容量に対する50サイクル目の放電容量の比で放電容量維持率を示す。

【0012】

【表1】

結着剤	結着剤量	SEBS	BR	NBR	MBR	SBR	PE
初期放電容量 (mAh)	5重量%	8.0	7.7	7.5	7.4	6.9	6.9
	10重量%	7.8	7.5	7.3	7.3	6.6	6.5
容量維持率 (%)	5重量%	87	81	72	69	80	40
	10重量%	90	85	76	73	62	46

【0013】(表1)に示すように、結着剤としてポリエチレン5重量%または10重量%を含む負極を用いた従来例の電池は、初期6.9mAh、6.5mAhの放電容量を示すが、充放電サイクルが進むとともに放電容量が低下し、50サイクル後の放電容量維持率が40%程度まで低下する。一方、結着剤にゴム系高分子を含む負極を用いた本実施例の電池は、いずれも初期には従来の電池と同等もしくはそれ以上の放電容量を示し、さらに50サイクル後の放電容量維持率も60%以上と充放電サイクル特性が向上している。スチレン・ブタジエンゴムを負極の結着剤に用いた電池を除いて、初期放電容量ならびに容量維持率とも大きく向上した。中でもスチレン・エチレン・ブチレン・スチレン共重合体とブタジエンゴムを負極の結着剤に用いた電池は初期放電容量も大きく、優れたサイクル寿命特性を示した。スチレン・ブタジエンゴムを負極の結着剤に用いた電池は容量維持率が向上するものの、初期放電容量がポリエチレンと同じく小さいのは、負極活性物質を覆うような形で結着し、電極反応を阻害したためであると考えられる。

【0014】以上のように、アルミニウム粉末を負極活性物質に用いる電池において、負極結着剤にゴム系高分子を用いることで、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を作製できることを確認した。

【0015】なお、実施例1では、金属粉末としてアルミニウム、導電剤としてアセチレンブラックの組合せで説明したが、リチウムを吸蔵、放出しリチウムと合金と形成することのできるスズ、鉛、インジウム、ビスマス粉末と導電剤として黒鉛、カーボンブラックのいずれの組合せにおいても、ほぼ同様の効果が得られることを確認した。

【0016】(実施例2) 実施例2においては、リチウムを吸蔵、放出することのできる炭素材料を負極活性物質に、結着剤にゴム系高分子であるスチレン・エチレン・ブチレン・スチレン共重合体、スチレン・ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴムまたはブタジエンゴムのいずれかを用いて実施例1と同様に構成した負極について説明する。

【0017】負極は、炭素材料とゴム系樹脂を重量比で9:1ならびに9:5の割合で混合し、得られた負極合剤0.1gを直径17.5mmに2ton/cm²の圧力でプレス成型して結着剤を10重量%と5重量%含む負極を作製した。正極活性物質には LiCoO_2 を用い、実施例1と同様の条件で正極を作製した。電池の製造も、実施例1と同様の条件で行った。負極の結着剤には、ゴム系高分子であるスチレンエチレンブチレンスチレン共

(4)

特開平4-255670

5

6

合体 (SEBS)、ブタジエンゴム (BR)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、メタクリル酸メチルブタジエンゴム (MBR)、またはアクリロニトリルブタジエンゴム (NBR) のいずれかを用いた。なお従来例として、負極の結着剤にポリエチレン (PE) を用いた電池も実施例2と同様の方法で作製した。

【0018】以上、負極結着剤ならびに結着剤量の異なる12種類の電池の充放電サイクル特性の比較を行った。なお本実施例では、実施例1同様、負極の充放電サ

*イクル特性を評価するため、正極に基因するサイクル劣化を防ぐのに充分に大きい正極容量をもつよう電池を構成している。充放電サイクル試験は、充放電電流0.5mA、電圧範囲4.1Vから3.0Vの間で定電流充放電して行った。(表2)に初期放電容量ならびに初期放電容量に対する50サイクル目の放電容量の比で容量維持率を示す。

【0019】

【表2】

結着剤	結着剤量	SEBS	BR	NBR	MBR	SBR	PE
初期放電容量 (mAh)	5重量%	7.8	7.6	7.3	7.4	6.6	6.4
	10重量%	7.6	7.4	7.2	7.2	6.4	6.2
容量維持率 (%)	5重量%	81	79	74	78	81	39
	10重量%	85	82	78	72	63	41

【0020】(表2)に示すように、結着剤としてポリエチレン5重量%または10重量%を含む負極を用いた従来例の電池は、初期には6.4mAh、6.2mAhの放電容量を示すが、充放電サイクルが進むとともに放電容量が低下し、50サイクル後の放電容量維持率は40%前後まで低下する。一方、結着剤にゴム状高分子を含む負極を用いた本実施例2の電池は、いずれも初期には従来例の電池と同等もしくはそれ以上の放電容量を示し、また50サイクル後の放電容量維持率も60%以上とサイクル特性が向上している。スチレンブタジエンゴムを負極の結着剤に用いた電池を除いて、初期放電容量ならびに容量維持率とも大きく向上した。中でもスチレンエチレンブタジエン共重合体とブタジエンゴムを負極の結着剤に用いた電池が初期放電容量も大きく、優れたサイクル特性を示した。スチレンブタジエンゴムを負極の結着剤に用いた電池は、容量維持率は向上するものの、初期放電容量がポリエチレンを用いたのと同じく小さいのは、実施例1と同様に、負極活物質を覆うような形で結着し、電極反応を阻害したためであると考えられる。

【0021】以上のように、炭素材料を負極活物質に用いる電池においても、負極結着剤にゴム系高分子を用いることにより、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を作製できる。

【0022】なお本実施例2では、負極活物質としてリチウムを吸蔵、放出することのできる炭素材料について説明したが、負極活物質として期待される Fe_2O_3 や、 WO_3 などの遷移金属酸化物についても、ほぼ同様の効果が得られることを確認した。

【0023】。

【発明の効果】以上の実施例の説明からも明かなように本発明によれば、リチウムを吸蔵、放出することのできる金属粉末、炭素材料あるいは硫化物、酸化物を活物質とする非水電解質二次電池の負極の結着剤としてゴム系樹脂を用いることにより、初期放電容量が大きく、優れた充放電サイクル特性を有する非水電解質二次電池用負極を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の非水電解質二次電池の縦断面図

【符号の説明】

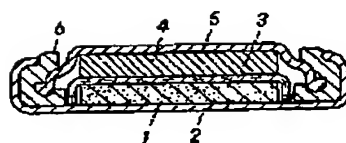
- 1 正極
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 4 負極
- 5 封口板
- 6 ガスケット

(5)

特開平4-255670

【図1】

- 1 ... 芯
 2 ... ケース
 3 ... セパレータ
 4 ... 固定部
 5 ... 開口部
 6 ... スリット



 フロントページの続き

(72)発明者 豊口 吉徳
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内

(72)発明者 村井 祐之
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内